#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年7 月28 日 (28.07.2005)

**PCT** 

# (10) 国際公開番号 WO 2005/069061 A1

(51) 国際特許分類7:

G02C 7/02,

C08K 5/13, 5/1535, 5/52, C08L 69/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000940

(22) 国際出願日: 2005年1月19日(19.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-11632 2004年1月20日(20.01.2004) JF

- (71) 出願人 *(*米国を除く全ての指定国について*)*: 帝人 化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町 1 丁目 2番 2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井狩 圭造 (IKARI,Keizo) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町 1 丁目 2番 2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP). 有木 次郎 (ARIKI,Jiro) [JP/JP]; 〒100-0011 東京 都 千代田区 内幸町 1 丁目 2番 2号 帝人化成株式会 社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA,Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許 事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- (54) Title: LENS FOR GLASSES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
- (54) 発明の名称: 眼鏡レンズおよびその製造方法
- (57) **Abstract:** A lens for glasses and an optical transparent molding which are formed from a polycarbonate resin composition comprising (1) 100 parts by weight of a polycarbonate resin (A), (2) 0.05 to 0.5 parts by weight of at least one ultraviolet absorber (B) selected from the group consisting of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole (B-1) and 2-(2'-hydroxy-5'-tert-octylphenyl)benzotriazole (B-2), (3) 0.01 to 0.3 parts by weight of at least one ultraviolet absorber (C) selected from the group consisting of 2-(3-tert-butyl5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo-triazole (C-1), 2,2'-methylenebis[4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)-6-(2H-benzotriazol)-2-ylphenol] (C-2), and 2-[2-hydroxy-3,5-bis(α, α-dimethylbenzyl)phenyl]-2H-benzo-triazole (C-3), and (4) 0.0005 to 0.1 part by weight of a lactone compound having a specific structure.
- (57) 要約: (1)ポリカーボネート樹脂(A)100重量部、(2)2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(B-1) および2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(B-2)からなる群から選ばれた少なくとも一種 の紫外線吸収剤(B)0.05~0.5重量部、(3)2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾー ル(C-1)、2.2'-メチレンビス〔4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール)-2-イルフェノール〕(C-2)および2-〔2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール(C-3)、からなる群から 選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤(C)0.01~0.3重量部、および(4)特定構造のラクトン化合物0.0005~0.1重量 部よりなるポリカーボネート樹脂組成物から形成された眼鏡レンズおよび光学用透明成形品。



1

# 明細書

## 眼鏡レンズおよびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、透明性、紫外線吸収能に優れ、成形耐熱性が良好で、リプロ性能が高く熱履歴を有しても黄色化が殆んどない、色相に優れたポリカーボネート樹脂組成物より形成された眼鏡レンズおよびその製造方法に関する。

ここで"リプロ性能"とは、ポリカーボネート樹脂成形品もしくはその成形屑 を再利用するために、再押出しなどの熱履歴を加えても樹脂の色相の変化が少な い性質をいう。すなわち樹脂成形品(もしくはその屑)に熱履歴を加えても色相 の低下が少なく、成形品の再利用が可能な性質を云う。

また本発明は、透明性、紫外線吸収能に優れかつ黄色化が殆んどない光学用ポリカーボネート樹脂成形材料にも関する。

15

20

25

## 背景技術

ポリカーボネート樹脂は高屈折率で透明性や耐衝撃性に優れた特性を有し、最近はレンズの素材、なかでも眼鏡レンズの素材として幅広く使用されている。ポリカーボネート樹脂製の眼鏡レンズは、従来のガラスレンズや注型重合によるプラスチックレンズ(以下注型レンズという)に比較して薄くて、軽くて、衝撃強度が著しく高く、したがって安全で、かつ機能性が高いため、眼鏡レンズとして視力補正用レンズ、サングラスおよび保護眼鏡等に用いられるようになってきた。

最近では、眼鏡レンズに紫外線吸収能を付与し、有害な紫外線から目を保護しようとする要望が強くなり、例えば注型レンズやガラスレンズでは、レンズ表面に紫外線吸収能を有するコート層を付与して、これらの要望に応えている。しかしながら、かかるコート方法では高価になり、かつレンズ自身が微黄色化するという欠点があった。また注型レンズでは重合させる際に、紫外線吸収剤を添加することも行われている。しかしながら、かかる方法では重合性の阻害や、レンズ

2

自身が著しく黄色化するという欠点があった。

5

10

15

20

25

これに対しポリカーボネート樹脂製の眼鏡レンズでは、ポリカーボネート樹脂自身が紫外線吸収能を有しており、また熱可塑性樹脂であるため溶融成形する際に紫外線吸収剤を配合すれば、容易に任意の紫外線吸収剤を含有させることができる。殊に長波長側の紫外線吸収剤を配合することが要望される。しかしながら、従来のポリカーボネート樹脂は、それ自体では、375nm迄の紫外線を吸収するのが限度であり、これ以上の長波長を吸収しようとすると、紫外線吸収剤を多量に添加しなければならない。一般に紫外線吸収剤は昇華性であるため、紫外線吸収剤を多量添加すると、ポリカーボネート樹脂の射出成形時に、紫外線吸収剤が昇華して鏡面金型を汚染し、得られるレンズの外観を著しく阻害するようになる。

特公平06-035141号公報および特公平06-041162号公報には、ポリカーボネート樹脂100重量部中に昇華し難いオリゴマー型紫外線吸収剤を0.1~20重量部添加し、多層積層シートまたはフィルムの押出成形時に、その表面層を形成させる方法が例示されている。しかしながら、その目的はシートの耐候性付与であり、光学的な目的ではない。また、紫外線吸収剤の種類によっては更に長波長の紫外線を吸収する能力を有するものもあるが、これらの長波長吸収用紫外線吸収剤を添加するとポリカーボネート樹脂は著しく黄色化するため、多量のブルーイング剤を添加して黄色味を消す必要がある。しかしながら、かかる方法では多量のブルーイング剤のためにレンズ用途では透明性が阻害され、視感诱過率が低下して著しくくすんだレンズしか提供できなかった。

更に、特開平07-092301号公報には、紫外線吸収剤および赤外線吸収 剤を添加して、紫外線および近赤外線の透過を阻止するプラスチックレンズが提 案されている。しかしながら、この方法で得られるレンズは透明性が不充分であ った。

一方、特開昭62-146951号公報には、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して特定の構造式で表されるアルキリデンビス(ベンゾトリアゾリルフェノール)化合物を0.001~5重量部含有させて、耐光性の改善されたポリ

カーボネート樹脂組成物が記載されている。この特許公報には、前記特定の5種の化合物をそれぞれポリカーボネート樹脂に対して、0.30 重量%添加した試験片を作成し、高圧水銀灯により紫外線を照射し、その試験片の黄色度を測定し、その変化( $\triangle$ Y I)を測定した結果が示されている。その結果は、前記特定の化合物の添加により黄色度変化が低下したことを示しているに過ぎない。

特開平04-292661号公報には、ポリカーボネート樹脂を含む透明性熱可塑性樹脂100重量部に、波長280~360nmに吸収極大を有し、波長400nmに吸収のない紫外線吸収剤を0.01~0.15重量部配合した樹脂組成物が記載されている。この樹脂組成物から形成された、銀塩フィルムは波長400nmに感度ピークが存在するために、400nmの波長の光線透過率が80%以上を有するカメラ用レンズとして開発されたものである。

また、特開平09-263694号公報および特開平09-291205号公報には、ポリカーボネート樹脂を含む透明性熱可塑性樹脂100重量部に、波長300~345nm及び波長346~400nmに吸収極大を有する紫外線吸収剤を配合した樹脂組成物が記載されている。この組成物は透明性に優れ、且つ紫外線吸収能が高い眼鏡レンズ用として開発されたものであるが、製品屑等を再利用するために再押出し等の熱履歴を加えると、色相変化が大きく、成形耐熱性が不十分である。

さらに、特開2003-231803号公報、特開2003-231804号 公報および特開2003-231805号公報には、芳香族ポリカーボネート樹 脂100重量部に、特定のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびベンゾフラ ノ-2-オン型化合物0.003~1重量部配合した樹脂組成物が記載されてい る。この組成物は、耐加水分解性、耐衝撃性、金型汚染性のバランスが改善され た樹脂組成物であるが、色相が不十分であり、再押出し等の熱履歴を加えると、 色相変化が大きく、成形耐熱性も不十分である。

#### 発明の開示

5

10

15

20

25

本発明の第1の目的は、押出し圧縮成形等のレンズ成形時の長期高温保持に耐

5

15

えうる成形耐熱性を有し、製品屑等を再利用するために再押出し等の熱履歴を加えても色相の変化が小さいポリカーボネート樹脂組成物より形成された眼鏡レンズを提供することにある。

本発明の第2の目的は、耐衝撃性や透明性に優れ、かつ特定波長の紫外線をほぼ完全にカットし得るポリカーボネート樹脂組成物より形成された眼鏡レンズを 提供することにある。

本発明の第3の目的は、紫外線により黄変がほとんど起こらず、しかも成形加工において金型鏡面に紫外線吸収剤の昇華による汚染が発生しないポリカーボネート樹脂組成物により形成された眼鏡レンズを提供することにある。

10 本発明の第4の目的は、ポリカーボネート樹脂組成物より形成され、385nmの波長を実質的に透過せず、かつ全光線透過率が高い眼鏡レンズを提供することにある。

本発明の他の目的は、押出し圧縮成形時の長期高温保持に耐えうる成形耐熱性を有し、製品屑等を再利用するために再押出し等の熱履歴を加えても色相の変化の小さいポリカーボネート樹脂組成物から形成された光学用成形材料を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、透明性に優れ特定波長の紫外線をほぼ完全にカットでき、しかも紫外線により黄変がほとんど起らない、ポリカーボネート樹脂組成物から形成された光学用成形材料を提供することにある。

20 本発明者らは、前記目的を達成するため、ポリカーボネート樹脂に用いる熱安定剤、紫外線吸収剤について鋭意研究した結果、特定の熱安定剤および特定の2つのタイプの紫外線吸収剤を組合わせて、これらを特定量で用いれば、成形性を阻害することなく、かつレンズなどの成形品の透明性を損なうことなく、成形時の熱による色相変化が改善され、且つ385nmの紫外線をほぼ完全に吸収することができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明によれば、下記眼鏡レンズ、その製造方法、光学用成形材料 および光学用透明成形品の製造方法が提供される。

5

[I](1)ポリカーボネート樹脂(A)100重量部、

(2) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-1) および2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-2) からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤 (B)  $0.05\sim0.5$ 重量部、

(3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)  $-5-クロロベンゾトリアゾール (C-1)、2、2'-メチレンビス〔4-(1、1、3、3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール)-2-イルフェノール〕(C-2) および2-〔2-ヒドロキシー3、5-ビス <math>(\alpha,\alpha'-$ ジメチルベンジル)フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール (C-3)、からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤(C)0、01~0、3重量部、および

## (4) 下記式(1)

5

10

20 (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 2$  0のアルキル基、炭素数  $7\sim 2$  0のアラルキル基または炭素数  $6\sim 1$  5のアリール基を示す。但し上記アラルキル基およびアリール基には置換基を有していてもよい。)

で表わされるラクトン化合物(D)0.0005~0.1重量部

25 からなるポリカーボネート樹脂組成物より形成された眼鏡レンズ。

[ I I ] 前記 [ I ] 記載のポリカーボネート樹脂組成物を溶融して金型に注入し、 金型中にて圧縮成形することを特徴とする眼鏡レンズの製造方法。

[III] 前記 [I] 記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる光学用成形材

6

料。

5

[IV] 前記[III] 記載の成形材料を溶融して、金型に注入し、金型中にて 圧縮成形することを特徴とする光学用透明成形品の製造方法。

本発明の眼鏡レンズまたは光学用透明成形品は、ポリカーボネート樹脂(A) に特定の2つのタイプの紫外線吸収剤(B)および(C)、さらに特定の安定剤(D) をそれぞれ特定割合で配合した樹脂組成物から形成されている。

以下、本発明のポリカーボネート樹脂組成物、それから形成された眼鏡レンズ および光学用透明成形品についてさらに詳細に説明する。

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)は、二価フェノールとカーボネー ト前駆体を反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である。ここで用い 10 る二価フェノールの具体例としては、例えば2.2ービス(4-ヒドロキシフェ ニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、ビス(4ーヒドロキシフェニル)メタ ン、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2、2-ビス(4-ヒド ロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-15 ヒドロキシー3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシー 3 - t e r t - ブチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3)ーブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシー3,5-ジブロ モフェニル)プロパン、2、2-ビス(4-ヒドロキシー3、5-ジクロロフェ ニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類:1、1-ビス(ヒ 20 ドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)シク ロヘキサン等のビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン類;4,4′ージヒ ドロキシジフェニルエーテル、4,4′-ジヒドロキシ-3,3′-ジメチルジ フェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類;4,4′ージヒドロキ シジフェニルスルフィド、4,4′-ジヒドロキシー3,3′-ジメチルジフェ 25 ニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類; 4, 4′-ジヒドロ キシジフェニルスルホキシド、4.4′-ジヒドロキシー3,3′-ジメチルジ フェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類: 4. 4′-

7

ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4′ージヒドロキシー3,3′ージメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類等があげられる。 これら二価フェノールは単独で用いても、二種以上併用してもよい。

前記二価フェノールのうち、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、とりわけ、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を主たる二価フェノール成分とするのが好ましく、特に全二価フェノール成分中70モル%以上、特に80モル%以上がビスフェノールAであるものが好ましい。最も好ましいのは、二価フェノール成分が実質的にビスフェノールAである芳香族ポリカーボネート樹脂である。

10 ポリカーボネート樹脂は、それ自体周知の方法および手段によって製造することができるが、その基本的な方法および手段を簡単に説明する。カーボネート前駆体としてホスゲンを用いる溶液法では、通常酸結合剤および有機溶媒の存在下に二価フェノール成分とホスゲンとの反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやpーtertーブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。

カーボネート前駆体として炭酸ジエステルを用いるエステル交換法(溶融法)は、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノール成分と炭酸ジエステルとを加熱しながら撹拌し、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法である。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応させる。また反応を促進するために通常のエステル交換反応触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いる炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジナ

25

フチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられ、特にジフェニルカーボネートが好ましい。

本発明で用いるポリカーボネート樹脂(A)の分子量は、粘度平均分子量で表して17,000~30,000が好ましく、20,000~26,000が特に好ましい。眼鏡レンズや光学用透明成形品は精密成形であり、金型の鏡面を正確に転写して規定の曲率、度数を付与することが重要であり、溶融流動性のよい低粘度の樹脂が望ましいが、あまりに低粘度過ぎるとポリカーボネート樹脂の特徴である衝撃強度が保持できない。ここで、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M)は、オストワルド粘度計を用いて塩化メチレン100m1にポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度(ηsp)を次式に挿入して求めたものである。

5

10

 $\eta$  s p / c =  $[\eta]$  + 0. 4 5 ×  $[\eta]$  <sup>2</sup> c (但し $[\eta]$  は極限粘度)  $[\eta]$  = 1. 2 3 × 1 0 <sup>-4</sup> M <sup>0.83</sup> c = 0. 7

本発明の樹脂組成物は、前記ポリカーボネート樹脂(A)中に波長の吸収特性 15 が異なる2つのタイプの紫外線吸収剤(B)および(C)が配合されている。1 つは紫外線吸収剤(B)であり、2-(2′-ヒドロキシ-5′-メチルフェニ ル) ベンゾトリアゾール (B-1) および2 -(2'-ヒドロキシ-5'-ter t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-2) からなる群から選ばれ た少なくとも1種の紫外線吸収剤である。この紫外線吸収剤(B)は波長340 20 nm近辺に吸収極大を有する。他の1つは紫外線吸収剤(C)であり、2-(3 - tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベン ゾトリアゾール (C-1)、2, 2'ーメチレンビス [4-(1, 1, 3, 3-トラメチルブチル) -6-(2H-ベンゾトリアゾール) -2-イルフェノール] (C-2) および $2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(\alpha,\alpha-ジメチルベン$ 25 ジル)フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール (C-3) からなる群から選ばれ た少なくとも1種の紫外線吸収剤である。この紫外線吸収剤(C)は波長343 ~360 nmの範囲に吸収極大を有する。これら2つのタイプの紫外線吸収剤

9

(B) および(C) の吸収極大は、いずれも層厚10mm石英セルを用いてクロロホルム溶液にて濃度10mg/リットルで測定された吸収スペクトルである。

これら2つのタイプの紫外線吸収剤(B)および(C)は、いずれも単独で使用した場合、385nmの波長の紫外線の吸収が不充分であるか、あるいは吸収が充分になる程度多量に添加すると成形時に紫外線吸収剤が昇華し、レンズの曇価(ヘイズ)が増大したり、色相の低下を招く。前記特定の2つのタイプの紫外線吸収剤(B)および(C)を組み合わせて使用することにより、それぞれの量は比較的少ない量であっても、5mm厚の成形板において385nmの分光透過率が0.1%以下でこの波長の紫外線をほぼ完全に吸収でき、400nmの分光透過率が50%以下であり、しかも全光線透過率は87%以上を維持し、レンズの色相も良好である。その上紫外線によって黄色に変化する割合は極めて小さいという利点を有している。

前記紫外線吸収剤(B)は、2-(2'-E)には、2-(5'-E)には、2

- 前記紫外線吸収剤(B)は、ポリカーボネート樹脂100重量部当り0.05
   ~0.5重量部、好ましくは0.1~0.4重量部、特に好ましくは0.1~0.35重量部配合される。0.05重量部未満では紫外線吸収性能が不充分であり、0.5重量部を超える量配合しても、もはや紫外線吸収能力は向上せず、逆に成形時の昇華、曇価(ヘイズ)の増大、色相の悪化が著しくなる。
- 25 前記紫外線吸収剤(C)は、ポリカーボネート樹脂100重量部当り0.01 ~0.3重量部、好ましくは0.01~0.27重量部、特に好ましくは0.0 1~0.25重量部配合される。0.01重量部未満では紫外線吸収性能が不充 分であり、0.3重量部を超えると紫外線吸収剤(C)は色相が著しく悪化し、

くすんだレンズになる。

また、紫外線吸収剤(B)と紫外線吸収剤(C)とは、式R=(C)/(B)で表される配合比(重量) Rを好ましくは $0.05\sim4$ の範囲、より好ましくは $0.05\sim3$ の範囲、さらに好ましくは $0.05\sim1$ の範囲、特に好ましくは $0.05\sim1$ の範囲、特に好ましくは $0.05\sim1$ の

 $0.5\sim0.5$ の範囲に設定することが望ましい。配合比Rが0.05未満では紫外線吸収性能が不充分であり、配合比Rが4を超すと色相の悪化が著しくなる傾向が認められる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂(A)に2つのタイプの紫外線吸収剤(B)および(C)と共に、下記式(1)で表わされるラクトン化合物(D)が配合される。この式(1)で表わされるラクトン化合物(D)は、それ自体ポリカーボネート樹脂に対する熱安定剤として知られたものであるが、本発明の樹脂組成物においては、2つのタイプの紫外線吸収剤(B)および(C)との組合せにおいて極めて少量のラクトン化合物(D)の配合によって樹脂の成形耐熱性および溶融耐熱性の向上に多大の効果を奏する。

15

10

5

20

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 2$  0 のアルキル基、炭素数  $7\sim 2$  0 のアラルキル基または炭素数  $6\sim 1$  5 のアリール基を示す。但し上記アラルキル基およびアリール基には置換基を有していてもよい。)

25 前記式 (1) のラクトン化合物 (D) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が炭素数  $1\sim 2$ 0 のアルキル基の場合の例としては、直鎖または分岐状のアルキル基であってよい。

例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソ

5

25

ブチル基、ペンチル基、2-エチルブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などが挙げられる。

炭素数 7~20のアラルキル基の場合の例としては、ベンジル基、2,6-ジ ターシャリーブチルー4-メチルベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル 基、ナフチルメチル基および2-フェニルイソプロピル基などが挙げられる。

炭素数6~15のアリール基の場合の例としては、フェニル基、ジメチルフェニル基、トリル基およびナフチル基などが挙げられる。

 $R^{1}$ および $R^{2}$ としては、これらの中で水素原子と炭素数  $7 \sim 20$ のアリール基 の組み合わせが好ましい。更にその中でも $R^{1}$ が水素原子であり、 $R^{2}$ が下記式 (2) であるフェニル基である組み合わせが好ましい。

$$\mathbb{R}^5$$
  $\mathbb{R}^6$   $\mathbb{R}^7$   $\dots \dots (2)$ 

(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ ,  $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数  $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す)

 $R^3$ および $R^4$ としては、これらの中で水素原子または炭素数  $1\sim 20$  のアルキ 20 ル基、特に炭素数  $1\sim 6$  のアルキル基が好ましい。更にその中でも t e r t - ブ チル基が好ましい。

前記ラクトン化合物(D)は、前記ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対して0.0005~0.1重量部、好ましくは0.0005~0.05重量部、より好ましくは0.0005~0.012重量部の範囲で使用される。0.005重量部未満では効果が小さく、充分な成形耐熱性および溶融耐熱性が得られず、また0.1重量部を超えると全光線透過率が低下するため好ましくない。

5

10

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の調製に当り、紫外線吸収剤(B)、紫外線吸収剤(C) およびラクトン化合物(D)の配合時期や配合方法については特に制限はなく、ポリカーボネート樹脂の重合途中や重合後でもよく、更にパウダー、ペレットまたはビーズ状のポリカーボネート樹脂と共に任意の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等で混合し、溶融混練することができる。なお、紫外線吸収剤(B) および紫外線吸収剤(C) は、同時に添加しても、任意の順序で添加してもよい。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、さらにリン系安定剤(E)をポリ カーボネート樹脂100重量部当り0.001~0.2重量部配合してもよい。 リン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこ 15 れらのエステル等が挙げられ、具体的には、トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス(2,4-ジーtert-ブチルフェ ニル) ホスファイト、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフ ァイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシ ルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニル 20 ホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニ ルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニル ホスファイト、ビス (2, 6-ジーtert-ブチルー4-メチルフェニル)ペ ンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジーte rtーブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタ 25 エリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジーtert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホ スファイト、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホ

13

スフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピル、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,

5 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジーtーブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジーtーブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2,4-ジーtertーブチルフェニル)-4-フェニルーフェニルホスホナイトおよびビス(2,4-ジーtertーブチルフェニル)-3-フェニルーフェニルホスホナイト等が挙げられる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、さらに酸化防止の目的で通常知られたヒンダードフェノール系の安定剤(F)を添加することができる。かかるヒンダードフェノール系の安定剤としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロールー3-ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

14

ペンタエリスリトールーテトラキス[3-(3,5-ジーtert-ブチル-4 ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシルー3-(3,5-ジーt ertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート、1、3、5ートリ メチルー2, 4, 6 -トリス (3, 5 -ジーt e r t -ブチルー4 -ヒドロキシ ベンジル)ベンゼン、N, Nーヘキサメチレンビス(3, 5ージーtertーブ 5 チルー4-ヒドロキシーヒドロシンナマイド)、3,5-ジーtert-ブチルー 4-ヒドロキシーベンジルホスホネートージエチルエステル、トリス(3,5- $\dot{y}$  - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレートおよび3.  $9- \forall \lambda \{1, 1- \forall \lambda \neq \lambda \}$   $-2- [\beta-(3-tert- \forall +\lambda +1)]$ キシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル} -2, 4, 8, 10 10 ーテトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンなどが挙げられ、オクタデシル-3 - (3, 5-ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート が特に好ましく用いられる。これら安定剤(F)の使用量は、ポリカーボネート 樹脂100重量部に対して0.001~0.1重量部が好ましい。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には離型剤を配合することができる。離型剤としては飽和脂肪酸エステルが一般的であり、例えばステアリン酸モノグリセライド等のモノグリセライド類、ステアリン酸ステアレート等の低級脂肪酸エステル類、セバシン酸ベヘネート等の高級脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトールテトラステアレート等のエリスリトールエステル類がポリカーボネート樹脂(A)100重量部当り0.01~1重量部用いられる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物中には、眼鏡レンズや光学用透明成形品に成形した場合、ポリカーボネート樹脂や紫外線吸収剤に基づくレンズの黄色味を打ち消すためにブルーイング剤を配合することができる。ブルーイング剤としてはポリカーボネート樹脂に使用されるものであれば、特に支障なく使用することができる。一般的にはアンスラキノン系染料が入手容易であり好ましい。

具体的なブルーイング剤としては、例えば一般名Solvent Viole t13 (CA. No (カラーインデックスNo) 60725;商標名 バイエル 社製「マクロレックスバイオレットB」、三菱化学(株) 製「ダイアレジンブルー

25

G」、住友化学工業(株) 製「スミプラストバイオレットB」)、一般名Solvent Violet31 (CA. No 68210; 商標名 三菱化学(株) 製「ダイアレジンバイオレットD」)、一般名Solvent Violet33(CA. No 60725; 商標名 三菱化学(株) 製「ダイアレジンブルーJ」)、

- 5 一般名Solvent Blue 94 (CA. No 61500;商標名 三菱 化学 (株) 製「ダイアレジンブルーN」)、一般名Solvent Violet 36 (CA. No 68210;商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレット3R」)、一般名Solvent Blue 97 (商標名バイエル社製「マクロレックスブルーRR」) および一般名Solvent Blue 45 (CA.
- No 61110;商標名 サンド社製「テトラゾールブルーRLS」)が代表例として挙げられる。これらブルーイング剤は通常0.1~1.2ppmの濃度でポリカーボネート樹脂組成物中に配合される。あまりに多量のブルーイング剤を配合するとブルーイング剤の吸収が強くなり、視感透過率が低下してくすんだレンズとなる。特に視力補正用眼鏡レンズの場合、厚肉部と薄肉部がありレンズの厚みの変化が大きいので、ブルーイング剤の吸収が強いと、レンズの中央部と外

周部に肉厚差による色相差が生じ、外観が著しく劣るレンズとなる。

前記本発明のポリカーボネート樹脂組成物から形成された眼鏡レンズは、極めて透明性に優れており、5mm厚において全光線透過率が87%以上である。

また、本発明の眼鏡レンズは高度の透明性とともに黄色度が低く、厚さ  $5 \, \mathrm{mm}$  20 における黄色度 b\*が好ましくは  $0.3 \sim 1.6$ 、より好ましくは  $0.4 \sim 1.4$  の範囲である。

この黄色度(b\*)の値が0.3未満ではレンズを成形した際、青味を帯び、また黄色度が1.6を超えると黄色味を帯びることになる。

本発明の眼鏡レンズは、ポリカーボネート樹脂を基体としているので高い衝撃 25 強度および高い屈折率とともに、紫外線吸収効果、殊に385mm~400mm の有害紫外線の吸収効果が優れている。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、眼鏡レンズ以外にも、その光学特性 を利用して種々の光学透明成形品を得るための成形材料として利用することがで

16

きる。かかる光学透明成形品としては、例えば眼鏡レンズ以外のレンズ(カメラ 用レンズ)、プリズム、透明保護フィルム、透明シート、保護シート、自動車用へ ッドランプ、照明ランプカバー、ヘルメットシールド、オートバイ用風防カバー、 防護面、防災面、ゴーグルなどがある。

5 本発明のポリカーボネート樹脂組成物はそれ自体公知の溶融成形法に従って 種々の成形品に成形することができる。特に眼鏡レンズや光学用成形品を得る場 合には組成物を溶融して金型へ注入し、その金型中にて所望の形状に圧縮成形す る方法を採用することができる。この成形法は、押出し加圧成形法とも云われて いる。この圧縮成形方法を採用することにより成形品の残留歪が低減され、ウェ ルドラインのない成形品を得ることができ、殊に眼鏡レンズとして高品質のもの を得ることができる。

## 実施例

20

25

以下、本発明について実施例によって更に詳しく説明する。なお部は重量部で 15 あり、評価は下記の方法によった。

- (1)分光透過率: 各実施例で得た見本板を、(株)日立製作所製U-4100 を用いて300nm~500nmの波長領域で測定した。
- (2)全光線透過率およびHaze:各実施例で得た見本板を、H本電色(株) 製NDH-2000を用いて、C光源にTJISK-7361に従って測定した。
  - (3) 黄色度 (b\*): 各実施例で得た見本板を、グレタマクベス製Color −Eve700Aを用いてC光源、視野角2°の透過にて測定した。
- (4) 成形耐熱性 (リプロ性): 各実施例で得たバージンペレット及びリペレットを用いて射出成形機によりシリンダー温度 300 で連続的に成形して得た見本板 (縦 70 mm×横 50 mm×厚み 5 mm) の色相 (b\*、b´\*)をグレタマクベス製ColorーEye700Aを用いて測定し、変色の度合いを $\Delta$ b\*(=b´\*-b\*)で示した。 $\Delta$ b\*は小さいほど色相の変化が小さく良好である。
  - (5) 溶融耐熱性:テフロン板の上にアルミ製のリング(内径30mm、深さ

17

 $5\,\mathrm{mm}$ )  $2\,\mathrm{olc}$ 、各実施例で得たバージンペレット  $5\,\mathrm{g}$  をそれぞれ入れ、オーブン  $(9\,\mathrm{NTTZ})$  タバイエスペック製 HIGH TEMP OVEN PHH-200)中で循環空気雰囲気下に  $2\,8\,0\,\mathrm{C}$  で  $1\,\mathrm{O}$  分間および  $1\,\mathrm{O}$  を  $2\,\mathrm{O}$  分間放置した後、オーブンから取り出し室温( $2\,3\,\mathrm{C}$   $5\,\mathrm{O}$  % RH)で放冷し、次いでアルミ製リングから円板を取り出し、これらの円板について、上記(2)の方法で全光線透過率( $1\,\mathrm{C}$  を測定し、また、色差計(日本電色(株)製 SE-2000)を用いて  $1\,\mathrm{C}$  を測定した。なお、色相の変化( $1\,\mathrm{C}$  と)は下記式により求めた。

 $\triangle E = [(L'-L)^2 + (a'-a)^2 + (b'-b)^2]^{1/2}$  (L、a、bは10分間放置後のもの、L'、a'、b' は20分間放置後のもの)

## 実施例1

5

10

常法によりビスフェノールAとホスゲンを界面重合法で重合して得た粘度平均分子量22,400のポリカーボネート樹脂粉末100部に、紫外線吸収剤(B) として2-(2′-ヒドロキシ-5′-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(吸収極大が340nm)0.3部、紫外線吸収剤(C)として2,2′-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2 Hーベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール](吸収極大が349nm)0.04部、ラクトン化合物(D)として5,7-ジーtert-ブチル-3-(3,4-ジメチルーフェニル)-3Hーベンゾフラン-2-オン(前記式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子、R<sup>2</sup>は3,4-ジメチルフェニル基、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はtert-ブチル基で示される化合物)0.0027部、ステアリン酸ステアレート(離型剤)0.25部、下記リン系安定剤(e)0.03部およびブルーイング剤として下記式

5

10

15

20

で表わされる化合物 0.5 p p mを添加し、タンブラーにて充分混合した後 3 0 mmベント式押出成形機により 2 6 0~2 8 0℃でペレット化した(バージンペレット)。さらにリペレットによる色相を調査する為に同様の押出し条件で連続してさらに 2 回ペレット化を実施しリペレットを得た。これらのペレットを上記評価方法で射出成形機によりシリンダー温度 3 0 0℃で成形し見本板(縦 7 0 mm×横 5 0 mm×厚み 5 mm)を得た。この見本板を用いて b\*値、b′\*値、H a z e、全光線透過率、3 8 5 n m および 4 0 0 n m における分光透過率を測定し、その評価結果を表 1 に示した。また、バージンペレットを用いて上記溶融耐熱性を評価し、その評価結果を表 1 に示した。

<u>リン系安定剤(e)</u>:以下のe-1成分、e-2成分およびe-3成分の71: 15:14(重量比)の混合物

e-1成分:テトラキス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジーt-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、およびテトラキス(2, 4-ジーt-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイトの100:50:10(重量比)混合物

e-2成分: ビス(2, 4-ジー t e r t t e r t e r t e r t e r t e r t t e r t e r t e r t e r t e r t r t r t r t r t r t r t r t r t

e-3成分:トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト 実施例 2

実施例1における5、7-ジーtert-ブチルー3-(3、4-ジメチルー

フェニル)-3 H - ベンゾフラン-2 - オンの添加量を0. 0 1 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1 に示した。

### 実施例3

5

10

15

20

25

実施例 1 における 5 、 7-ジ-tertert-ブチル-3-(3、4-ジメチル-フェニル) <math>-3 H - ベンゾフラン-2 - オンの添加量を 0 . 0 5 部に変更する以外は実施例 1 と同様にして見本板を得た。その評価結果を表 1 に示した。

## 実施例4

実施例 2 において、さらにオクタデシル-3 -(3,5 - ジー t e r t -4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0 0 5 部を添加する以外は、実施例 2 と同様にして見本板を得た。その評価結果を表 1 に示した。

### 実施例5

実施例1において、さらにオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.005部およびトリス(2,4-ジー tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.01部を添加する以外は、実施例 1と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。

## 実施例6

実施例2において、さらにオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.05部およびトリス(2,4-ジ-tert-4-ert-4-)ホスファイト0.03部を添加する以外は、実施例2と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表1に示した。

#### 実施例7

実施例3において、さらにオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.05部およびトリス(2,4-ジ-tert-1)では、 ert-ブチルフェニル)ホスファイト0.03部を添加する以外は、実施例3と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。

#### 実施例8

実施例1において、紫外線吸収剤(B)として2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.3部を使用する以外は、実施例1と

同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。

### 比較例1

実施例1において、5,7-ジーtert-ブチルー3-(3,4-ジメチルーフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを添加しない以外は、実施例1と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。リプロによる色相の変化が大きかった。

## 比較例2

5

15

20

25

実施例1における5,7-ジーtert-ブチルー3-(3,4-ジメチルーフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を0.0003部に変更する以外は実施例1と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。リプロによる色相の変化が大きかった。

# 比較例3

実施例 1 における 5 、 7 - ジー t e r t - ブチルー 3 - (3 、 4 - ジメチルー フェニル) - 3 H - ベンゾフランー 2 - オンの添加量を 0 . 1 5 部に変更する以外は実施例 1 と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表 1 に示した。全光線透過率(T t)の低下が大きかった。

#### 比較例4

実施例4において、5, 7-ジーtert-ブチルー3-(3, 4-ジメチルーフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを添加しない以外は、実施例4と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。リプロによる色相の変化が大きかった。

#### 比較例5

実施例5において、5,7ージーtertーブチルー3ー(3,4ージメチルーフェニル)ー3Hーベンゾフランー2ーオンの添加量を0.0003部に変更する以外は実施例5と同様にして見本板を得た。その評価結果を表1に示した。リプロによる色相の変化が大きかった。

#### 比較例6

比較例3において、さらにオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-4-

ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0. 0 1 部およびトリス (2, 4 - ジー t e r t - ブチルフェニル)ホスファイト 0. 0 3 部を添加する以外は、比較例 3 と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表 1 に示した。全光線透過率(T t)の低下が大きかった。

#### 5 比較例 7

実施例 2 において、紫外線吸収剤(B)を使用せず、紫外線吸収剤(C)として 2 / - メチレンビス [4-(1,1,3,3- テトラメチルブチル)-6 -(2H-ベンゾトリアゾール-2- イル)フェノール]を <math>0 . 3 4 部使用した以外は、実施例 2 と同様にして見本板を得た。その評価結果を表 1 に示した。リプロよる色相の変化が大きかった。

### 実施例9

10

15

20

実施例1において、紫外線吸収剤(C)として2-(3-tert-ブチルー 5-メチルー2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(吸収 極大が353nm)0.02部を使用する以外は、実施例1と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表2に示した。

## 実施例10

実施例 9 において、5, 7-ジ-tertert-ブチル-3-(3, 4-ジメチル-フェニル) <math>-3 H-ベンゾフラン-2 -オンの添加量を0. 0 1 部に変更し、ブルーイング剤量を0. 6 p p m に変更する以外は実施例 9 と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表2 に示した。

#### 実施例11

実施例10において、さらにオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-4-Lドロキシフェニル)プロピオネート0.05部を添加する以外は、実施例10と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表2に示した。

## 25 実施例 1 2

 9と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表2に示した。 実施例13

実施例10において、さらにオクタデシルー3ー(3,5ージーtert-4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート0.05部およびトリス(2,4ージーtertーブチルフェニル)ホスファイト0.03部を添加する以外は、実施例10と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表2に示した。実施例14

実施例9において、紫外線吸収剤(B)として2-(2′-ヒドロキシ-5′-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.3部を使用する以外は、実施例9と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表2に示した。

#### 実施例15

5

10

15

20

25

実施例 9 において、紫外線吸収剤(C)として2-[2-ヒドロキシー3,5 ービス  $(\alpha,\alpha-i)$ メチルベンジル)フェニル]-2 H-ベンゾトリアゾール  $(\alpha,\alpha-i)$  の 4 部を使用する以外は、実施例 9 と同様にしてペレットおよび見本板を得た。その評価結果を表 2 に示した。

## 比較例8

実施例9において、5,7-ジーtert-ブチル-3-(3,4-ジメチル-フェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを添加しない以外は、実施例9と同様にして見本板を得た。その評価結果を表2に示した。リプロによる色相の変化が大きかった。

#### 比較例9

実施例 9 における 5 、7 -  $\circ$  -  $\circ$  +  $\bullet$  +  $\circ$  +  $\circ$  +  $\circ$  +  $\circ$  +  $\bullet$  +

#### 比較例10

実施例 10 において、紫外線吸収剤 (B) を使用せず、紫外線吸収剤 (C) として  $2-(3-t\ e\ r\ t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5$ 

23

-クロロベンゾトリアゾールを 0.3 2 部使用した以外は、実施例 1 0 と同様にして見本板を得た。その評価結果を表 2 に示した。リプロによる色相の変化および滞留耐熱による色相変化が大きかった。リプロによる色相の変化が大きかった。

41	Þ
"	1

	紫外線吸収剤	及収剤	(英	安定剤	成形耐	成形耐熱性(リプロ性) 色相	( 필		出	見本板		溶融耐熱性	1熱性
	種類		種類		*q	, q	*q∇	Haze	T t (%)	分光透過率	<b>多過率</b>	$\Delta  \mathrm{E}$	T t
		(報)		(部)	(\'\ \-\ \'\)	(Jv, ly)				400nm	385nm		
実施例1	UV-1	0.3	HS-1	0.0027	09.0	0.92	0.32	0.09	88.3	33.0	0.02	5.6	83.0
	UV-2	0.04											
実施例2	UV-I	0.3	HS-1	0.0100	0.54	0.76	0.22	0.11	87.8	33.0	0.03	4.1	82.7
	UV-2	0.04					-						
実施例3	UV-I	0.3	HS-1	0.0500	0.50	0.63	0.13	0.03	87.4	32.8	0.03	3.5	81.2
	UV-2	0.04											
実施例4	UV-1	0.3	HS-1	0.0100	0.56	0.77	0.21	0.12	88.3	32.9	0.03	4.1	82.8
	UV-2	0.04	HS-2	0.0200							:		
実施例5	UV-1	0.3	HS-1	0.0027	0.59	0.89	0.30	0.12	88.4	33.2	0.02	5.6	81.7
	UV-2	0.04	HS-2	0.0050									
			HS-3	0.0100	:								
実施例6	UV-1	0.3	HS-1	0.0100	0.55	0.74	0.19	0.12	87.8	32.4	0.02	4.0	81.4
	UV-2	0.04	HS-2	0.0200									
			HS-3	0.0300									
実施例7	I-AN	0.3	HS-1	0.0500	0.48	09.0	0.12	0.14	87.3	32.3	0.02	3.3	81.0
	UV-2	0.04	HS-2	0.0200									
			HS-3	0.0300									
実施例8	UV-4	0.3	HS-I	0.0027	0.58	06.0	0.32	0.10	88.4	32.9	0.02	5.4	83.3
	UV-2	0.04											

7	
1	
111	٥
Ш	۲

									25	<u> </u>	_							
1熱性	T t		83.7		83.4		78.5		83.5		83.5			78.4		ļ	82.4	
溶融耐熱性	ΔE		6.7		6.5		2.1		6.4		6.5			2.0			4.8	
	分光透過率	385nm	0.02		0.02		0.03		0.02		0.03			0.02			0.01	
見本板	分光透	400nm	33.2		33.1		32.2		33.5		33.5			31.5			19.2	
	Tt(%)		88.4		88.2		85.5		88.4		88.4			85.3			87.2	
	Haze		0.09		0.10		0.12		0.03		0.09			0.12			0.18	
<b>(</b>	*q∇		0.71		0.61		0.12		0.72		0.59			0.13			0.49	
成形耐熱性 (Jプ D性) 色相	*,q	(Jv° 1/2)	1.33		1.21		0.55		1.32		1.17			0.54			1.84	
成形耐熱	p*	(), ->, \()	0.62		09.0		0.43		09.0		0.58			0.41			1.35	
安定剤		(報)	0.0000		0.0003		0.1500		0.0000	0.0500	0.0003	0.0050	0.0100	0.1200	0.0100	0.0300	0.0100	
横	種類		HS-1		HS-1		HS-1		HS-1	HS-2	HS-1	HS-2	HS-3	HS-1	HS-2	HS-3	HS-1	
<b>处</b> 収剤		(報)	0.3	0.04	0.3	0.04	0.3	0.04	0.3	0.04	0.3	0.04		0.3	0.04		0.34	
紫外線吸収剤	種類		UV-1	UV-2	UV-1	UV-2	UV-1	UV-2	UV-1	UV-2	UV-1	UV-2		UV-1	UV-2		UV-2	
			比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5			比較例6			比較例7	

(		٦	١	,	ļ
1	1	1	,	,	
Ì	ŧ		١	١	

	紫外線	案外線吸収剤	(五)	安定剤	成形帧	成形耐熱性(U7.0 色相	口性)		元	見本板		溶融耐熱性	熱性
	種類	蝉	種類	逥	p*	p, *	*q∇	Haze	T t (%)	分光透過率		ΔE	T t
		(船)		(船)	(/,,,-,,\)	(Jv M)				400nm	385nm		
実施例9	UV-I	0.3	HS-1	0.0027	0.65	1.02	0.37	0.10	88.0	15.3	0.01	5.9	82.5
	UV-3	0.02											
実施例10	UV-1	0.3	HS-1	0.0100	09.0	0.82	0.22	0.08	88.2	15.0	0.01	4.4	82.3
	UV-3	0.02							•				
実施例11	UV-1	0.3	HS-1	0.0100	0.54	99.0	0.12	0.09	88.2	15.2	0.01	4.4	82.1
	UV-3	0.02	HS-2	0.0200									
<b>実施例</b> 12	UV-1	0.3	I-SH	0.0027	0.62	0.81	0.19	0.12	87.8	15.5	0.01	5.7	82.6
	UV-3	0.02	HS-2	0.0050									
			HS-3	0.0100					, 1,		,		
実施例13	UV-1	0.3	HS-I	0.0100	0.59	0.79	07.70	0.13	88.5	14.9	0.01	4.3	82.4
	UV-3	0.05	HS-2	0.0500									
			HS-3	0.0300									
実施例14	UV-4	0.3	HS-1	0.0027	0.67	0.99	0.32	0.12	87.7	15.0	0.01	5.6	82.9
	UV-3	0.02											
実施例15	IV-1	0.3	HS-1	0.0027	0.59	0.91	0.32	0.11	88.3	35.3	0.03	5.5	83.2
	UV-5	0.04											
比較例8	UV-1	0.3	HS-1	0.0000	0.67	1.40	0.73	0.12	87.6	15.6	0.01	7.1	83. 2
	UV-3	0.02											
比較例 9	UV-1	0.3	HS-I	0.1500	0.44	0.57	0.13	0.15	85.9	15.8	0.01	2.5	77.8
	UY-3	0.02											
比較例 1 0	UV-3	0.32	HS-1	0.0100	2.58	3.32	0.74	0.18	87.0	0.16	0.01	5.6	81.7

なお、表中の各記号は下記の化合物を示す。

UV-1(B-2); 2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール

UV-2 (C-2); 2, 2'-メチレンビス [4-(1, 1, 3, 3-テトラ メチルブチル) -6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール] UV-3 (C-1); 2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキ

シフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-4 (B-1); 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール

10 UV-5(C-3); 2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチル ベンジル) フェニル] <math>-2H-ベンゾトリアゾール

HS-1 (D); 5, 7-ジ-t e r t - ブチル-3-(3, 4-ジメチル-フェニル) <math>-3H-ベンゾフラン-2-オン

HS-2; オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシフェ 15 二ル)プロピオネート

HS-3; トリス(2, 4-ジーtert-ブチルフェニル) ホスファイト

## 発明の効果

本発明のポリカーボネート樹脂組成物から得られる眼鏡レンズおよび光学用透明成形品は、優れた耐衝撃性、透明性、紫外線遮断性能を維持したまま、熱履歴を有しても黄色化がほとんどなく、全光線透過率が良好で、リプロ性が高く、且つ溶融耐熱性に優れているので、その奏する工業的効果は格別なものである。

28

### 請求の範囲

1. (1) ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部

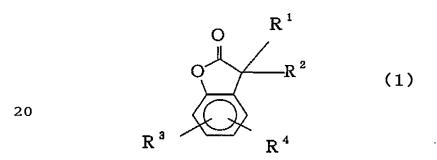
(2) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-1) および2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-2) からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線 吸収剤 (B)  $0.05\sim0.5$ 重量部、

(3)  $2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(C-1)、2、2'-メチレンビス〔4-(1、1、3、3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール)-2-イルフェノール〕(C-2)および<math>2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(\alpha,\alpha-5)]$ ジメチルベンジル)フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール(C-3)、からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤(C)0.01~0.3重量部、および

#### 15 (4) 下記式(1)

5

25



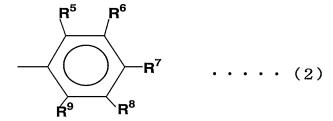
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 2$  0のアルキル基、炭素数  $7\sim 2$  0のアラルキル基または炭素数  $6\sim 1$  5のアリール基を示す。但し上記アラルキル基およびアリール基には置換基を有していてもよい。)

で表わされるラクトン化合物(D)0.0005~0.1重量部からなるポリカーボネート樹脂組成物より形成された眼鏡レンズ。

2. 該紫外線吸収剤(B)は、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(B-2)である請求項<math>1記載の眼鏡レンズ。

5

- 3. 該紫外線吸収剤(C)は、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-レドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(C-1)および2,2'-メチレンビス〔4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2-Hーベンゾトリアゾール)-2-イルフェノール〕(C-2)からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤である請求項1記載の眼鏡レンズ。
  - 4. 該ラクトン化合物 (D) は、前記式 (1) において、  $R^1$ は水素原子であり、 $R^2$ は下記式 (2) で表わされるフェニル基であり、



15

25

(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ ,  $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基または炭素数  $1\sim 4$  のアルコキシ基を示す)

 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 $1\sim6$ のアルキル基である、

- 20 であるラクトン化合物である請求項1記載の眼鏡レンズ。
  - 5. 該ラクトン化合物 (D) は、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチル-フェニル) -3H-ベンゾフラン-2-オンまたは5, <math>7-ジ-tert- tert- jert- j

6. 該紫外線吸収剤(B) および該紫外線吸収剤(C) との割合(R) が(C) / (B) (重量比) で表わして0.05~4の範囲である請求項1記載の眼鏡レンズ。

5

- 7. 該ポリカーボネート樹脂組成物は、さらにポリカーボネート樹脂(A) 1 0 0 重量部当り、リン系安定剤(E)を0.001~0.2 重量部含有している 請求項1記載の眼鏡レンズ。
- 10 8. 該ポリカーボネート樹脂組成物は、さらにポリカーボネート樹脂(A) 1 00重量部当り、ヒンダードフェノール系安定剤(F)を0.001~0.1重量部含有している請求項1記載の眼鏡レンズ。
- 9. 該ポリカーボネート樹脂(A)は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニ 15 ル)プロパンを主たる二価フェノール成分として得られたポリカーボネート樹脂 である請求項1記載の眼鏡レンズ。
  - 10. 請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物を溶融して金型に注入し、 金型中にて圧縮成形することを特徴とする眼鏡レンズの製造方法。

20

25

- 11. (1) ポリカーボネート樹脂(A) 100重量部
  - (2) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-1) および2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (B-2) からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤 (B)  $0.05\sim0.5$  重量部、
  - (3) 2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール (C-1)、2, 2'-メチレンビス〔4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)<math>-6-(2H-ベンゾトリアゾー

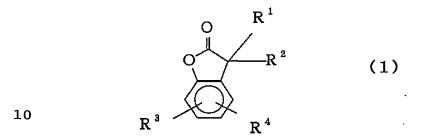
31

ル)-2-イルフェノール〕(C -2)および2-〔2-ヒドロキシー3, 5 ービス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル〕-2Hーベンゾトリアゾール(C -3)、からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤(C) 0.01~0.3重量部、および

(4) 下記式(1)

5

15



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 2$  0 のアルキル基、炭素数  $7\sim 2$  0 のアラルキル基または炭素数  $6\sim 1$  5 のアリール基を示す。但し上記アラルキル基およびアリール基には置換基を有していてもよい。)

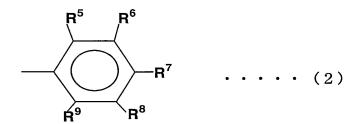
で表わされるラクトン化合物(D)0.0005~0.1重量部からなる光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。

- 12. 該紫外線吸収剤(B)は、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-20 オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(B-2)である請求項11記載の光学 用ポリカーボネート樹脂成形材料。
- 13. 該紫外線吸収剤(C)は、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(C-1)および2,2 つメチレンビス〔4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2 H-ベンゾトリアゾール)-2-イルフェノール〕(C-2)からなる群から選ばれた少なくとも一種の紫外線吸収剤である請求項11記載の光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。

32

14. 該ラクトン化合物(D)は、前記式(1)において、

R<sup>1</sup>は水素原子であり、R<sup>2</sup>は下記式(2)で表わされるフェニル基であり、



5

25

(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ ,  $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数  $1\sim 4$ のアルキル基または炭素数  $1\sim 4$ のアルコキシ基を示す)

 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 $1\sim6$ のアルキル基である、

- 10 であるラクトン化合物である請求項11記載の光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。
- 15. 該ラクトン化合物(D)は、5,7ージーtertーブチルー3ー(3,4ージメチルーフェニル)ー3Hーベンゾフランー2ーオンまたは5,7ージーtertーブチルー3ー(2,3ージメチルーフェニル)ー3Hーベンゾフランー2ーオンであるラクトン化合物である請求項11記載の光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。
- 16. 該紫外線吸収剤(B)および該紫外線吸収剤(C)との割合(R)が(C) 20 /(B)(重量比)で表わして0.05~4の範囲である請求項11記載の光学用 ポリカーボネート樹脂成形材料。
  - 17. 該ポリカーボネート樹脂組成物は、さらにポリカーボネート樹脂(A) 100重量部当り、リン系安定剤(E)を0.001~0.2重量部含有している請求項11記載の光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。

18. 該ポリカーボネート樹脂組成物は、さらにポリカーボネート樹脂(A) 100重量部当り、ヒンダードフェノール系安定剤(F)を0.001~0.1 重量部含有している請求項11記載の光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。

5

- 19. 該ポリカーボネート樹脂(A)は、2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンを主たる二価フェノール成分として得られたポリカーボネート樹脂である請求項11記載の光学用ポリカーボネート樹脂成形材料。
- 10 20. 請求項11記載の成形材料から形成された光学用透明成形品。
  - 21. 形状がフィルムまたはシートである請求項20記載の光学用透明成形品。
- 22. 請求項11記載の成形材料を溶融して、金型に注入し、金型中にて圧縮 成形することを特徴とする光学用透明成形品の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT M Int.Cl <sup>7</sup> G02C7/02, C0		35, C08K5/52, C08L69/00	
According to International Patent Classific	ation (IPC) or to both nationa	l classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classifunt . Cl <sup>7</sup> G02C7/02, C0	ication system followed by cl 3K5/13, C08K5/153	assification symbols) 35, C08K5/52, C08L69/00	
Kokai Jitsuyo Shinan Koh	1926-1996 To 5 1971-2005 Ji	roku Jitsuyo Shinan Koho tsuyo Shinan Toroku Koho	1994-2005 1996-2005
Electronic data base consulted during the i	nternational search (name of o	lata base and, where practicable, search to	erms used)
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO E	E RELEVANT		
		propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Engineering-I			1,5,11,15, 20,21 2-4,6-10, 12-14,16-19, 22
Kaisha),		ogyo Kabushiki	1-22
A JP 11-80569 A Holding Inc.) 26 March, 199 Full text; al & US 5844026	, 99 (26.03.99), .l drawings	y Chemicals 0889085 A2	1-22
X Further documents are listed in the c	ontinuation of Box C.	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published filing date  "L" document which may throw doubts on cited to establish the publication date of special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, document published prior to the internation priority date claimed  Date of the actual completion of the internal and march, 2005 (31.03)	on or after the international priority claim(s) or which is f another citation or other use, exhibition or other means and filing date but later than the ational search	"T" later document published after the interdate and not in conflict with the applicathe principle or theory underlying the in "X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive a combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent for the particular patent of mailing of the international sear 19 April, 2005 (19	elaimed invention cannot be lered to involve an inventive claimed invention cannot be lered to involve an inventive claimed invention cannot be step when the document is documents, such combination e art cannot be cart cannot be carried by the ca
·		-	. v ± . v J /
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Offi	ce	Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/000940

C (Continuation	a). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
А	JP 2001-526711 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text; all drawings & US 6225375 B1 & EP 1264844 A2	1-22
A	JP 8-314240 A (Xerox Corp.), 29 November, 1996 (29.11.96), Full text; all drawings & US 5514505 A1 & EP 0743573 A2	1-22
E, A	JP 2004-204068 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-22

国際調査報告 国際出願番号 PCT/JP2005/000940 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C17 G02C7/02 C08K5/13 C08K5/1535 C08K5/52 C08L69/ 0.0調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. C1 G02C7/02 C08K5/13 C08K5/1535 C08K5/52 C08L69/ 0.0 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1926-1996年 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) C. 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー\* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 JP 2003-301101 A (三菱エンジニアリングプラスチ 1, 5, Y ックス株式会社) 2003.10.21,全文、全図(ファミリ) 11, 15, 一なし) 20, 21 Α  $2 - 4 \cdot 6 -$ 10,12-14, 16-19, 22 JP 11-80563 A (旭電化工業株式会社) 1999. 0 1 - 223. 26, 全文、全図 (ファミリーなし) □ パテントファミリーに関する別紙を参照。 × C欄の続きにも文献が列挙されている。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 19. 4. 2005 31. 03. 2005

特許庁審査官(権限のある職員)

竹村 真一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2 V

9810

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

# 国際調査報告

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	   引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-80569 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 1999.03.2 6,全文、全図& US 5844026 A1 & EP 08 89085 A2	1-22
A		1-22
A	JP 8-314240 A (ゼロックス コーポレイション) 1 996. 11. 29, 全文、全図& US 5514505 A1 & EP 0743573 A2	1-22
EA.	JP 2004-204068 A (三菱レイヨン株式会社) 20 04.07.22,全文、全図 (ファミリーなし)	1-22
,		
·		